

# 非离子表面活性剂浊点的测点 及其影响因素的研究

蒋萍初 田 亮  
(化学系)

**提 要** 非离子表面活性剂的重要特性是当温度升高在水中变得不全溶解. 常用“浊点”来表示它的重要特性.

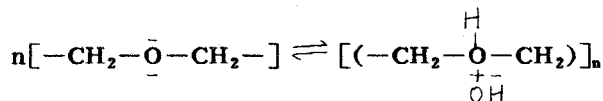
本文对多种非离子表面活性剂的浊点( $T_p$ )进行了测定, 并测了添加不同无机盐和不同离子表面活性剂, 控制不同 pH 值及缓冲液等外界条件所引起  $T_p$  变化, 并测定非离子表面活性剂自身亲水基团和碳原子数不同引起  $T_p$  的变化, 从而发现  $T_p$  对非离子表面活性剂的影响规律, 并利用表面化学原理对有关现象作了讨论.

**关键词** 浊点; 非离子表面活性剂; 缓冲溶液; 亲水性.

**中图法分类号** O647.2

## 1 原理<sup>[1,3-5]</sup>

当非离子表面活性剂水溶液加热时, 由于氢键的结合力不足以保持水分子连接在醚的氧原子上, 超过某一温度(浊点), 溶液出现浑浊和相的分离. 而当温度低于某一点时, 此混合物再次成为均相, 这个温度称为“浊点”用  $T_p$  表示. 非离子表面活性剂具有在  $T_p$  以下溶于水和在  $T_p$  以上不全溶于水的特性, 且这是一种可逆现象. 与此同时表面活性剂分子聚集, 胶束重量增加, 伴随体系的 CMC 下降, 在接近  $T_p$  时胶束重量增加越显著, 达到一定温度时, 胶束增大到可以肉眼观察到溶液变混浊的程度, 温度再升高当胶束量再增使之析出含表面活性剂的相, 冷却后聚氧乙烯链的醚氧重新与水分子以氢键结合, 溶液又变透明, 可用下式表示



由上看出浊点现象及相析是由于形成巨大聚集体之必然结果.

根据非离子表面活性剂的结构来看, 一方面它存在有亲水性基团, 当疏水基相同时其氧乙烷加成数越大  $T_p$  越高; 另一方面当氧乙烷加成数相同时, 疏水基中碳原子数越多其  $T_p$  越低. 当

本文于1994年9月2日收到.

控制不同 pH 时  $T_p$  基本不受影响,可是当存在其它添加物时,会使  $T_p$  发生改变.

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

仪器 精密温度计;酸度计;玻璃电极;甘汞电极等.

试剂<sup>[注]</sup> Tx-100;Brij-35进口分析纯;Tx-10;JU;OP-10;OP-7;T-20;T-40;T-60等均为 CP 级,无机盐,柠檬酸,盐酸等均为 AR 级,阴离子表面活性剂除  $C_{12}H_{25}SO_4Na$  为 AR 级外其余均为 CP 级<sup>[6]</sup>,配制试剂用的水为蒸馏水.

### 2.2 实验方法与步骤

#### 2.2.1 方法

利用自制简易浊点测定仪进行浊点的测定.若体系的  $T_p$  低于  $95^\circ C$  时,用水配制一定浓度的试样,然后转移到 10mL 的试管中插入温度计,在水浴上缓缓升温,不断搅拌到溶液完全混浊即记下混浊时的温度即为浊点,然后降温到溶液又呈现透明时,重复 3 次,取平均值.

#### 2.2.2 步骤

(1) 在 2%Tx-100 中加不同浓度的无机盐 ( $NaCl, AlCl_3, CaCl_2, KCl, NaBr, Na_2SO_4, NaOH$ ) 逐个测定  $T_p$ .

(2) 在 2%Tx-100 中添加不同浓度的离子表面活性剂 ( $C_{12}H_{25}SO_4Na, C_{12}H_{25}SO_3Na, C_{18}H_{29}SO_3Na$ ) 逐个测定  $T_p$ .

(3) 在 2%Tx-100 存在下控制不同 pH 以及在  $Na_2HPO_4$ -柠檬酸缓冲液中测  $T_p$ .

(4) 配制一定浓度含不同氧乙烯数的非离子表面活性剂 (Tx-100, Tx-10, JU, Brij-35, OP-10, OP-7) 逐个测  $T_p$ .

(5) 配制一定浓度含不同碳原子数的非离子表面活性剂,测定  $T_p$ .

### 2.3 数据处理

2.3.1 在一定浓度的 Tx-100 中添加不同无机盐得  $T_p$  值(数据略),作浓度- $T_p$  图,得出不同无机盐对  $T_p$  的影响规律(图1).

2.3.2 在一定浓度的 Tx-100 中加不同离子表面活性剂得  $T_p$  (数据略),作浓度- $T_p$  图(图2).

2.3.3 在一定浓度的 Tx-100 中控制不同 pH 值及加缓冲混合液,分别测  $T_p$  (见表1),再作 pH- $T_p$  图,得 pH 与缓冲液对  $T_p$  的影响规律(图3).

2.3.4 测定各种不同亲基数度的非离子表面活性剂的  $T_p$  值(见表2),得出不同亲基数对  $T_p$  的影响规律.

2.3.5 测定不同碳原子数的非离子表面活性剂的  $T_p$  值,见表3,得出不同碳原子数对  $T_p$  的影响规律.

## 3 结果与讨论

### 3.1 无机盐对 Tx-100 的 $T_p$ 的影响<sup>[9-10]</sup>

在 2% 的 Tx-100 中添加无机盐电解质时,结果使  $T_p$  下降.图 1 示出了各种电解质对 Tx-100 的影响.由图可看出,各种不同的电解质对  $T_p$  影响是随电解质浓度增加使 Tx-100 的  $T_p$  发生较大的变化.实验证明,在降低 Tx-100 的离子作用上,负离子的作用顺序为  $OH^- > \frac{1}{2}SO_4 > Cl^- > Br^-$ ,正离子的作用顺序为  $Na^+ > K^+ > \frac{1}{2}Ca^{2+} > \frac{1}{3}Al^{3+}$ ,其中负离子起了主要作用.造成  $T_p$  下降的原因是电解质的盐析作用.盐析的机理是电荷的中和与失水(去溶剂)作用两方面.而以失水作用更显重要.而盐析能力是与离子种类有关,当向溶液中加入电解质时,由于电解

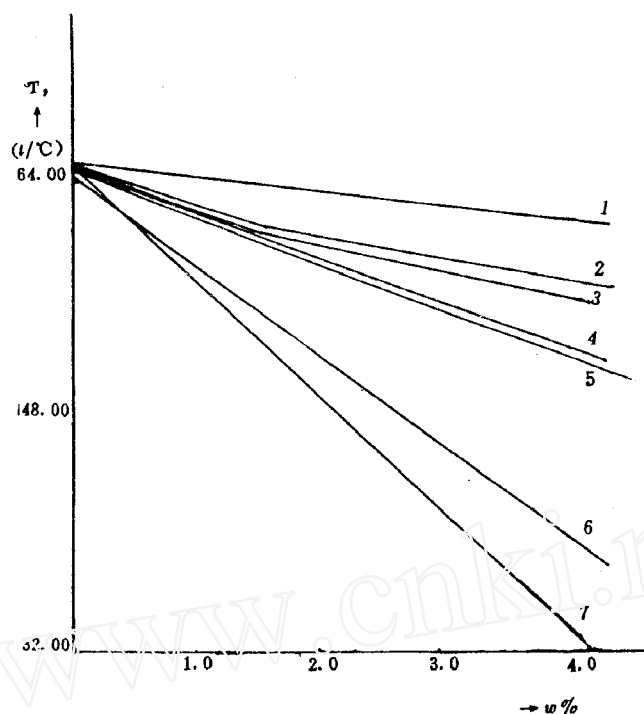


图1 电解质对Tx-100 T<sub>p</sub>的影响

Fig.1 Cloud point vs concentration with addition different electrolyte in 2% Triton-100

1. NaBr 2. AlCl<sub>3</sub> 3. CaCl<sub>2</sub> 4. KCl  
5. NaCl 6. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 7. NaOH

质对水的亲和力大于水对表面活性剂的氢键结合,而使水逐渐有脱离的倾向,使T<sub>p</sub>下降.此过程可理解为加入盐的离子,当发生水化作用越强或盐离子浓度越高就使原来亲水性较强的大分子化合物去水化,这是离子和大分子相互争夺水的竞争过程,并随离子浓度增大,夺取水的能力越强.从而使非离子表面活性剂大分子脱水,成为另一相而析出,溶液出现混浊.所以随无机盐浓度增加而使Tx-100的T<sub>p</sub>有较大的下降.另一方面需考虑电荷的相互作用,对聚乙烯链为极性头的非离子表面活性剂,链中的氧原子可通过氢键与H<sub>2</sub>O或HO<sup>+</sup>结合,从而使非离子表面活性剂带正电性.由此说明二价SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比一价的Cl<sup>-</sup>有更大的作用,而三价Al<sup>3+</sup>与Ca<sup>2+</sup>差不多.这些事实说明非离子表面活性剂在水溶液中具有一定的正电性,而对电解质的影响来看负离子的影响大于正离子.

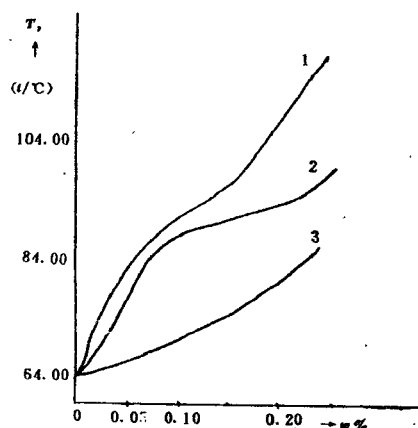


图2 离子型表面活性剂对Tx-100 T<sub>p</sub>的影响

Fig.2 Cloud point vs concentration with addition different ionic surfactants in 2% Triton-100

1. 十二烷基硫酸钠 2. 十二烷基苯磺酸钠  
3. 十二烷基苯磺酸钠

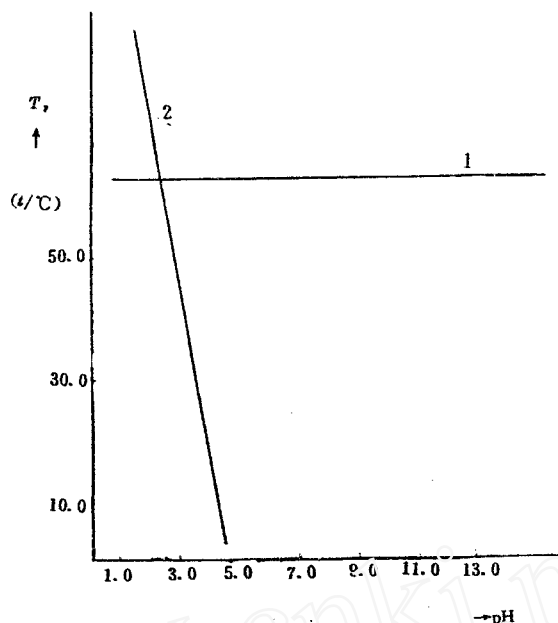
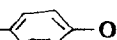
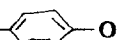
图3 pH对 $T_c$ 的影响

Fig. 3 Effect of pH and with addition buffer solution on Cloud point in 2% Triton-100

1. HCl溶液 2. 缓冲溶液

### 3.2 离子表面活性剂对Tx-100的影响<sup>[2]</sup>

在2%Tx-100中添加离子表面活性剂,将使 $T_c$ 升高,由图2示出了三种离子型表面活性剂对Tx-100 $T_c$ 的影响.造成 $T_c$ 上升的原因是由于非离子表面活性剂与离子表面活性剂在溶液中形成混合胶束,从而使非离子型似乎变成阴离子型,使水溶性增大,不易形成大体积的胶束脱水而被析出,这一过程通常可认为是一个阴离子表面活性剂进一步硫酸脂化的过程,分子结构通式为R——O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>SO<sub>3</sub>X;或R——O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>SO<sub>4</sub>X,(X为碱金属,铵等).

造成 $T_c$ 上升的实质为表面活性剂是以分子状态分散于水中和吸附于表面上,为使表面层稳定,首先在表面层作定向吸附,其次在溶液中形成胶束,这是一个 $\Delta G_{T,p}$ 减小的自发过程,当向溶液中加入离子型表面活性剂时可以从两个方面产生影响:

**3.2.1 表面吸附的影响:**在原溶液表面吸附了大量非离子表面活性剂分子,其分子形成疏水基向上,亲水基向下的定向吸附,且界面不带电荷.随着离子表面活性剂的加入被吸附在界面上,即形成“复合物”的界面膜,从而改变了界面的性质,并形成双电层.由于离子型表面活性剂荷电端基间的静电斥力,使混合表面活性剂相接近时相互排斥,防止了表面活性剂分子聚集成胶束,增强了界面层的强度.随离子表面活性剂浓度增加,界面层强度也相应增加.由于形成了混合表面活性剂中增加了 $[-SO_3Na]$ 等亲水基团,所以离子表面活性剂荷电端基中电负性原子与非离子表面活性剂的聚氧乙烯链的羟基形成氢键,大大增加了其亲水性,使其趋于稳定,不易在加热较低温度时脱水而析出.

**3.2.2 形成胶束的影响:**在非离子表面活性剂稀溶液中的胶束被认为是一种亲水基朝外,疏水基向内排列成球状或椭圆形的缔合体.随离子型表面活性剂的加入,一部分在界面层被吸附,另一部分疏水基链插入胶束内部,而亲水基( $-OSO_3Na$ ,  $-OSO_4Na$ )插入非离子表面活性

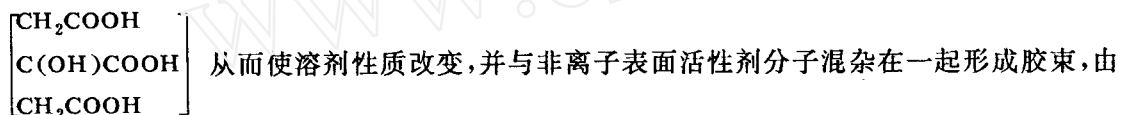
剂极性头之间,但由于该亲水基为离子基团,荷电使之胶束“栅栏”的分子间存在电性斥力,并随离子表面活性剂浓度增加而增大,从而扩大了表面活性剂分子间的空间,不利于胶束的形成,若继续引入离子基团,与非离子表面活性剂通过氢键作用联在一起,增加了亲水性,在较低温度范围内不致于脱水而析出。

由上原因造成了混合表面活性剂比非离子表面活性剂  $T_p$  高,使之必须加热到较高的温度,使表面活性剂分子的热运动增加,破坏表面吸附层,增加胶束聚集数,并加剧亲水基脱水,从而使表面活性剂成为另一相而析出,使溶液变混浊。

### 3.3 pH 值与缓冲液对 $T_x-100$ 之影响<sup>[7,8]</sup>

实验中发现,在2% $T_x-100$ 中加入少量HCl使溶液的pH从0.64—4.14,而加NaOH使pH从4.14—11.40,但其 $T_p$ 基本维持不变。其值为63.50℃左右,而在2% $T_x-100$ 的 $Na_2HPO_4$ -柠檬酸缓冲液中,pH与 $T_p$ 几乎成直线关系,在pH值为1.52—4.12范围内 $T_p$ 改变到74.0℃,见图3,在同一pH为2.98时,加缓冲液的 $T_p$ 为44.50℃,而不加缓冲液为63.50℃,这说明缓冲液对非离子表面活性剂 $T_p$ 的影响很大。

HCl和NaOH加入少量就足以使pH发生很大变化,在非离子表面活性剂溶液中几乎无无机盐的阴、阳离子,故不足以产生盐析效应而使 $T_p$ 下降。而在 $Na_2HPO_4$ -柠檬酸混合液中,根据混合缓冲液的不同配比,当体系中柠檬酸的组分量大时,因为它是一种有机酸



于该酸根存在电性,因而增加了胶束离子头间的静电斥力,此作用且随柠檬酸含量增加而增加,这不利于胶束形成。同时又由于离子基因的加入,使非离子表面活性剂分子溶解度变大,结合上述更不利于胶束形成且脱水而析出,使 $T_p$ 上升。随柠檬酸含量的降低, $Na_2HPO_4$ 含量增加,相应pH也增加,逐渐表现出无机盐的盐析效应,使非离子表面活性剂脱水而析出,使 $T_p$ 下降。综上所述表现出明显的 $T_p$ 与pH的线性关系。

### 3.4 亲水基(氧乙烯)数对 $T_p$ 的影响

当疏基团相同时,其氧乙烯加成分子数越增加,其亲水性就越大, $T_p$ 也随之升高。通过实验,对多种不同疏水基原料和不同分子数的环氧乙烷加成物的浊点进行测定。见表2发现均符合上述规律。由于环氧乙烷加成数增加从而使醚键中氧原子与水结合形成氢键,因而链周围变得容易与水结合,增大了在水中的溶解度,因而必须加热到较高温度才能使非离子表面活性剂脱水而析出,从而提高了 $T_p$ 。必须指出,对某些 $T_p$ 大于100℃的非离子表面活性剂,都要配成10%的NaCl溶液,使其 $T_p$ 下降到100℃以下再进行测定。

### 3.5 碳原子数对 $T_p$ 的影响

不同疏水基的相同环氧乙烷加成物,疏水基中的碳原子数越多,其 $T_p$ 越低。实验证实了对含相同环氧乙烷加成数而不同碳原子数的非离子表面活性剂(Tween-20, Tween-40, Tween-60)的 $T_p$ 进行了测定,列表3,发现随碳原子数增加( $C_{11}-C_{17}$ ), $T_p$ 逐渐下降。在聚氧乙烯型非离子表面活性剂中,其聚氧乙烯链的醚氧虽与水有较大的吸引力(形成氢键),但聚氧乙烯链中的乙烯基的憎水性却部分地抵消了此效应,同时又由于疏水基烷基碳原子数的增大更削弱了非离子表面活性剂的亲水性,使与氢键结合减弱,有利于脱水而析出,使 $T_p$ 下降。

结论:以上实验多方面证实了 $T_p$ 对非离子表面活性剂的影响规律。非离子表面活性剂的

质量和使用都靠  $T_p$  来指导, 因此理解和掌握此影响规律对生产实践有重要的意义.

表 1 缓冲溶液对  $T_p$  的影响

Tab. 1 Effect of buffer solution on cloud point

2% $T_x$ -100(mL)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
20%柠檬酸(mL)	9.0	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0
20% $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (mL)	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
pH 值	1.52	2.15	2.40	2.98	3.50	4.12
$\bar{T}_p$ 值(三次平均)	85.53	67.93	61.93	44.50	28.03	11.53

表 2 亲水基(氧乙烯)数对  $T_p$  的影响

Tab. 2 Effect of the number of EO on cloud point





样 品	分子式		$T_p$ (°C)		
2% $T_x$ -10	$C_{18}H_{17}$ -  - $O(C_2H_4O)_{10}H$	水溶液	65.50	66.00	65.80
2% $T_x$ -100	$C_8H_{17}$ -  - $O(C_2H_4O)_9H$	水溶液	63.80	64.00	64.00
1%Brij-35	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{23}H$	10%NaCl	74.20	74.50	74.20
1%Ju	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{6-8}H$	10%NaCl	25.50	25.20	25.40
2%OP-10	异- $C_8H_{17}$ -  - $O(C_2H_4O)_{10}H$	水溶液	69.50	69.00	69.00
2%OP-7	异- $C_8H_{17}$ -  - $O(C_2H_4O)_7H$	水溶液	19.20	19.40	19.20

表 3 碳原子数对  $T_p$  的影响(在2%NaCl 溶液中)

Tab. 3 Effect of the number of carbon on cloud point

样品	R-分子式		$T_p$ (°C)		
2%Tween-20	$C_{11}H_{23}$ -单酯	83.00	83.00	82.80	
2%Tween-40	$C_{15}H_{31}$ -单酯	80.00	80.20	80.00	
2%Tween-60	$C_{17}H_{35}$ -单酯	78.50	78.80	78.80	

## 参 考 文 献

- [1] 赵国玺, 表面活性剂物理化学, 北京大学出版社, 1984
- [2] 陈荣圻, 表面活性剂化学与应用, 纺织工业出版社, 1988
- [3] N. 助弗尔特编, 苏聚汉等译, 非离子表面活性剂的制造、性能与分析, 轻工业出版社, 1990
- [4] 上海师范大学等编, 物理化学第3版, 人民教育出版社, 1991
- [5] 翁星华等译, 非离子表面活性剂的应用, 轻工业出版社, 1983
- [6] 轻工部日用化学工业科学研究所国际标准组, 表面活性剂国际标准, 轻工业出版社, 1982
- [7] 戚文彬, 表面活性剂与分析化学, 中国计量出版社, 1986
- [8] Milton J Rosen, Systematic Analysis of Surface active agents, 1972
- [9] M. J. Schicked, Nonionic Surfactants, 1967
- [10] K. Durban, Surface Activity and Deterency, 1961

## Determination of the Cloud Point Nonionic Surfactants and Studied on Its Effect Factors

*Jiang Pingchu Tian Liang*

(Department of Chemical)

### Abstract

An important character of nonionic surfactants is that it can not be completely dissolve in water while temperature has a special value. People often use the "cloud point" to indicate its property.

Many kind of nonionic surfactants "cloud point" are measured. The various of cloud point at different pH, with additional different inorganic salts, ionic-type surfactants and buffer solution are determined. The other factors such as hydrophile of nonionic surfactants and its carbon numbers are also stued. The principles of surface chemistry are applied to discuss these phenomena.

**Keywords** cloud point; nonionic surfactants; buffer solution; hydrophile